銅の拡散接合性に及ぼす表面処理の影響*

鈴木 曉男**, 恩沢 忠男**, 田村 博**

Effects of Surface Treatments on Diffusion Weldability of Copper*

by Akio Suzumura**, Tadao Onzawa**, Hiroshi Tamura**

The effects of various surface treatment methods such as emery paper polishing, buff polishing, argon ion sputtering, and silver ion plating on the diffusion weldability of copper have been investigated by scanning electron microscopy and Auger electron spectroscopy of the surfaces, in addition to mechanical and microscopic tests of the joints.

Buff polishing was more effective than emery paper polishing because of giving the smaller surface roughness, but the both methods left alumina powder on the surfaces. Argon ion sputtering for five minutes removed the alumina and improved the weldability. Silver ion plating after argon ion sputtering showed remarkable improvement in the weldability, and the joint welded for ten minutes at 400°C after this treatment showed almost the same tensile strength as that of the base metal. This result demonstrates that silver ion plating is superior to silver foil interlayer method in improvement on the diffusion weldability of copper.

1. 緒 言

銅の拡散接合性に影響する因子として接合温度、圧力、時間の他に接合表面の状態が挙げられる。接合面の表面処理に関する研究としては、表面あらさの影響¹⁾、グロー放電による表面処理²⁾、イオン蒸着処理³⁾などの効果を調べた研究が数例あるだけである。そこで本研究では接合母材として銅を用い、表面の研磨法あるいはアルゴンイオン衝撃処理による表面の清浄度の違いをマイクロオージェ分析によって調べ、また継手の引張試験、組織観察、破面観察等を行って、これらの表面処理がとくに接合温度が200℃～500℃という比較的低い温度範囲でかつ接合変形率（接合部断面増加率）を数パーセント以内に抑えた場合の銅の拡散接合性に及ぼす影響を検討した。さらにインサート金属挿入法としてのイオン蒸着法を箔を用いた接合と比較した。

2. 供試材および実験方法

接合母材としてはタフピッチ銅の直径 10 mm の丸棒を用いた。接合試片、接合状態および引張試片の形状を Fig. 1 に示す。ここで接合端面のテーパは接合を行い易くするためにつけてある。イオン蒸着用には純度99.999%の高純度銀を用い、また比較のため厚さ 5 μm の銀箔

Fig. 1 Shapes and dimensions of the specimens; (a) Weld specimen (b) Joint (c) Tensile specimen

および金箔をインサート金属として用いた。インサート金属は入手したものをアセトンにより脱脂洗浄して用いた。

端面を旋盤加工した試片は、石ケンで洗浄後トリクロロエチレンおよびアセトンで脱脂した。その後接合面を1500番のエメリー紙まで研磨したのち粒径 1 μm のアルミナを用いてバフ研磨し、さらにアセトン中で15分間超音波洗浄を行った。

アルゴンイオン衝撃処理は次の手順により行った。すなわち試片を装置内に装填後、装置内の残留空気濃度を極力低下させるために一度 5×10^{-3} torr まで排気したのちアルゴンガス（純度99.998%）を 2.0 torr まで導入する。そして再び 5×10^{-3} torr まで排気したのち 1.5×10^{-2} torr のアルゴンガス雰囲気とした。この中でフィラメント (+) と試片 (-) の間に 1 kV の電圧を印加し

*原稿受付 昭和55年9月1日

**正 員 東京工業大学 Member, Tokyo Institute of Technology

Fig. 2 Effects of the surface treatments and welding temperature on the mechanical properties of the joints welded without interlayers; welding time: 10 min., welding pressure: 3 kgf/mm².

グロー放電を起こしてイオン衝撃処理を行った。このとき放電電流は 50 mA となるように真空度および印加電圧を微調整した。イオン衝撃は通常20分間行った。

銀イオン蒸着処理は、アルゴンイオン衝撃処理後引き続きフィラメントと試片の間に電圧を印加しながら、タングステン製のバスケット型フィラメントに装填された銀を抵抗加熱により蒸発させて行った。

接合は、試片を真空蒸着装置から一度大気中に取り出した後拡散接合装置内に装填し、 5×10^{-5} torr の真空中で200℃～500℃に高周波誘導加熱し、所定の温度に達したのち接合面に 3 kgf/mm² の圧力を加えて行った。接合時間は10分間とした。

3. 実験結果および考察

3.1 直接接合性におよぼす表面処理の効果

まずエメリー紙研摩とバフ研摩およびそれぞれの処理のあとにアルゴンイオン衝撃処理を行った試片をインサート金属を用いずに直接接合しその接合温度と継手強さの関係を検討した。その結果を Fig. 2 に示す。エメリー紙研摩による場合は500℃で接合した継手でも引張強さは 7 kgf/mm² 程度しかないが、バフ研摩処理すると接合性は著しく改善され400℃で接合した継手でも引張強さは 18 kgf/mm² 程度に達している。またアルゴンイオン衝撃を施した試片では接合温度が250℃とかなり低い場合でも 12 kgf/mm² を越える継手強さが得られ、300℃で接合した継手では 20 kgf/mm² を越えている。しかし、接合圧力が 3 kgf/mm² で10分間接合した場合、

Fig. 3 Microstructures of the joints welded at 300°C without interlayers after various surface treatments. (a) Emery paper polishing (b) Emery paper polishing and Ar ion sputtering (c) Buff polishing (d) Buff polishing and Ar ion sputtering

500℃以下の温度での直接接合ではいずれの表面処理を施した試片でも母材の引張強さよりは低い継手強さしか得られなかった。なお Fig. 2 で母材の引張強さおよび絞りは、接合継手と同じ熱サイクルを受けた後の値を示している。

Fig. 3 は種々の表面処理を施した試片を300℃で直接接合した継手の接合部断面の顕微鏡組織である。(a)のエメリー紙研摩処理の試片および(b)のエメリー紙研摩後アルゴンイオン衝撃処理を施した試片の接合部はどちらも接合界面が明瞭に観察され、多数の空隙が存在していると考えられる。一方(c)のバフ研摩処理の試片および(d)のバフ研摩後アルゴンイオン衝撃処理を施した試片の接合部では、接合界面は直線状に観察されるが(a)、(b)に比べてはるかに密着性が良いことがわかる。後の Fig. 5 でも観察されるがエメリー紙研摩処理に比べてバフ研摩処理では表面のあらさが格段に小さくなっている。拡散接合性におよぼす接合表面のあらさの影響は、接合圧力や接合温度、接合表面の清浄度等に関連し一概には言えないが、一般に表面あらさが小さくなる程接合部での空隙は小さくなり、空隙の収縮にクリープ変形に加えて焼結過程と類似の現象が作用するため密着化が促進される¹⁾。Fig. 2 においてエメリー紙研摩処理に比べてバフ研摩処理した試片の接合性が大幅に向上した主な原因は、この表面あらさの減少によると考えられる。

Fig. 4 はバフ研摩処理した表面とバフ研摩後アルゴンイオン衝撃処理した表面を比較したものである。アルゴンイオン衝撃処理の効果に関しては、イオン衝撃処理によって表面の汚れが取り除かれ内部の凹凸が明瞭にな

るという報告²⁾もあるが, 本研究においてはもともとバフ研摩によって鏡面仕上げされた表面のためか, イオン衝撃後も表面の凹凸に関しては顕著な変化は見られていない。したがってイオン衝撃処理による接合性の改善は接合表面のあらさの変化によるものではないと考えられる。

そこでこれらの表面をマイクロオージェ分光器 (AES) によって検査した。本研究で使用した AES は最高到達真空度が 1×10^{-10} torr であり, イオンビーム方式により 2×10^{-5} torr 中でアルゴンイオン衝撃を行ない直ちに (数秒以内で) 2×10^{-8} torr 程度に復帰させ表面分析を

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the surfaces for welding, (a) after buff polishing (b) after buff polishing and Ar ion sputtering

Fig. 5 Scanning electron micrographs of copper surfaces, where the sites, A, B, and C were analyzed by micro Auger electron spectroscopy; (a) after emery paper polishing (b) after buff polishing

Fig. 6 Auger electron spectra at the sites indicated in Fig. 5.

行うことができる。Fig. 5 はエメリー紙研摩した表面(a)とバフ研摩した表面 (b) の走査電顕写真で, 写真中A, B, C で示した部分を AES により元素分析した。Fig. 6 (a) は写真中Aで示した介在物と思われる部分の AES の分析結果ならびに AES 中で3分間イオン衝撃を行った後の同じ部分の分析結果である。これによると大気中でエメリー紙研摩しアセトン中で15分間超音波洗浄した試片の表面には炭素や酸素の他にアルミニウムが検出される。このアルミニウムは研摩剤のアルミナと思われる。この表面にアルゴンイオン衝撃処理を3分間行うと酸素とアルミナは大幅に減少することがわかる。Fig. 6(b) は写真中B部のイオン衝撃前および1分間のイオン衝撃後ならびに5分間のイオン衝撃後の AES 分析結果と, 写真中C部のイオン衝撃前の AES 分析結果で, 共に1000~1500 eV の間のものを示している。Bの介在物と思われる部分では明瞭にアルミナが検出される。これもやはりバフ研摩剤に用いたアルミナと考えられる。同じ場所を1分間イオン衝撃するとアルミナはかなり減少し, 5分間イオン衝撃した後ではほとんど検出されなくなる。C部ではとくに介在物らしきものは認められないが AES の分析結果によるとわずかではあるがアルミナが検出される。このことからバフ研摩によって鏡面に仕上げられその後アセトン中で超音波洗浄した面にも微小なアルミナ粒が広汎に存在していることがわかる。この部分もやはり5分間のイオン衝撃後にはアルミナは検出されなくなった。確認のためエメリー紙研摩処理した試片とバフ研摩処理した試片を真空蒸着装置内でアルゴンイオン衝撃した後, 表面を AES 分析したところ, どちらもアルミナは検出されなかった。以上の結果から, アルゴンイオン衝撃処理を行うと接合表面のあらさを変化さ

せるほどの効果は認められないが、表面に存在している汚染層とくに研磨剤に用いるアルミナを除去することができ、これが接合性を改善させると考えられる。

3.2 イオン蒸着によるインサート金属の挿入

表面処理として、エメリー紙研磨処理およびエメリー紙研磨後バフ研磨を施した試片にアルゴンイオン衝撃後銀をイオン蒸着し、銀蒸着膜をインサート金属として拡散接合した銅継手の引張試験結果を Fig. 7 に示す。比較のためエメリー紙研磨後アルゴンイオン衝撃処理した試片を厚さ $5\mu\text{m}$ の銀箔および金箔を用いて接合した継手の引張試験結果も示した。

イオン蒸着は放電電圧 1 kV 、放電電流 50 mA で20分間アルゴンイオン衝撃処理をした後、引続き印加電圧 1 kV で行った。イオン蒸着膜厚は $1\sim 1.2\mu\text{m}$ となるようにした。従ってインサート金属の厚さは $2\sim 2.4\mu\text{m}$ である。ここで蒸着膜厚は、あらかじめ種々の条件で蒸着した場合の膜厚を干渉顕微鏡によって各々測定しておき、そこから推定した。拡散接合圧力は 3 kgf/mm^2 、接合時間は10分間とした。銀箔を用いて接合した継手は

Fig. 7 Effects of various interlayer application methods on the mechanical properties of the joints.

Fig. 8 Scanning electron fractographs of the joints welded at 300°C (a) with Ag foil interlayer (b) (c) with interlayer by Ag ion plating.

500°C で接合した場合でも引張強さは 10 kgf/mm^2 程度しかないが、金箔を用いた場合は 400°C で接合しても 15 kgf/mm^2 以上の引張強さが得られ、 500°C で接合すると母材なみの強さが得られている。この箔を用いた接合に関しては、著者らが以前に報告したように銅と全率固溶する金を用いた場合の方が部分固溶ししない銀を用いた場合よりも接合性を向上させることがわかる。しかし銀をイオン蒸着によって接合面に挿入すると、金箔を用いた場合よりもさらに接合性が向上し、とくに 300°C 以下で接合した場合にその差が著しい。また同じ銀のイオン蒸着でも接合面をバフ研磨した後に蒸着した方がエメリー紙研磨後に蒸着した場合よりも接合性を向上させ、 250°C で接合した継手でも 17 kgf/mm^2 程度の引張強さが得られている。

Fig. 8(a) は銀箔を用いて 300°C で接合した継手の引張破面であり、(b) は銀をイオン蒸着して同じ温度で接合した継手の破面で (c) は (b) をさらに高倍率で観察したものである。箔を用いた方は銅母材表面と箔との間ではく離し、銅母材表面に研磨傷がそのまま残っていて銀と銅の接合がほとんど進行していないことがわかる。これに対しイオン蒸着による方は銀と銅が大きな面積ではく離したような跡は見られず、インサート金属と母材との結合力が大きかったことを示している。この点が Fig. 7 に示された引張試験結果にあるように、銀箔を用いるよりもイオン蒸着によってインサート金属を挿入する方がはるかに接合性を向上させる原因と考えられる。また、Fig. 9 はエメリー紙研磨後銀をイオン蒸着した表面 (a) とバフ研磨後イオン蒸着した表面 (b) を比較したものである。どちらの場合も蒸着金属は蒸着表面上の核を中心に成長していくと考えられるが、そのため蒸着表面は母材表面の凹凸には大きな影響を受けている。バフ研磨後にイオン蒸着した表面は全面一様な粒状の蒸着金属におおわれているが、エメリー紙研磨後に蒸着した表面はエメリー紙研磨の凹凸に沿って蒸着面に起伏ができ、とくに研磨傷の谷間の部分には空隙が生じている。これがバフ研磨後イオン蒸着して接合した継手に比較してエメ

Fig. 9 Scanning electron micrographs of Ag ion plated surfaces; (a) ion plated after emery paper polishing (b) ion plated after buff polishing

Fig. 10 Effects of interlayer thickness by Ag ion plating and welding temperature on mechanical properties of the joints.

リー紙研摩後に蒸着して接合した継手の強度が低い原因と考えられる。

つぎに銀のイオン蒸着膜の厚さが接合性におよぼす影響について検討した。Fig. 10 はバフ研摩後アルゴンイオン衝撃した表面に銀をイオン蒸着し、蒸着膜厚を 0～1.6 μm に変化させ、接合温度を 200℃～500℃とした場合の継手の引張強さと絞りを示している。ここで 0 μm はアルゴンイオン衝撃処理のまま蒸着を行わずに接合したことを意味している。またインサート金属としての厚さは膜厚の 2 倍となる。銀をイオン蒸着すればアルゴンイオン衝撃のままのものよりも接合性は向上するが、300℃～500℃の温度範囲で接合した場合蒸着膜厚を 0.6 μm から 1.6 μm に変化させても接合性はほとんど変化せず、いずれの場合も 400℃で接合すれば母材なみの引張強さが得られている。しかし 200℃とかなり低い温度で接合した場合には膜厚が 0.6 μm のときに最も継手強さが大きくなった。表面あらさ R_{max} が 2 μm 程度の鉄母材表面に銀をイオン蒸着して接合した場合には、膜厚が 2.5 μm ～5 μm (インサート金属としての厚さは 5 μm

～10 μm) のときに継手のせん断強さが最大となるという報告³⁾があり、その原因は軟質部に発生する 3 次元応力の効果および結晶粒の微細化による強度の上昇機構と関連して説明されている。本研究の場合、その機構としては同様のことが考えられるが、母材表面がバフ研摩面であり表面あらさ R_{max} が 0.1 μm 程度とかなり小さいため最適膜厚さが小さくなったと考えられる。すなわち最適蒸着膜厚さは、接合温度や圧力による影響も大きいと考えられるが母材表面のあらさによっても大きく影響され、母材表面のあらさが小さいほど最適蒸着膜厚さも小さくなると考えられる。

4. 結 論

比較的低い温度における銅の拡散接合性におよぼす表面処理の影響について検討した結果、次の点が明らかにされた。

(1) 銅母材同士を直接接合する場合接合性は接合母材表面のあらさに大きく影響され、エメリー紙研摩処理のまま接合するよりもバフ研摩処理して接合する方がはるかに接合性が改善される。

(2) エメリー紙研摩後およびバフ研摩後アルゴンイオン衝撃処理を行うと、どちらの場合も表面あらさはほとんど変化しないが、超音波洗浄によっては除去することのできなかった研摩面上のアルミナを除去することができ、接合性を向上させることができる。

(3) 銀をイオン蒸着して接合すると銀箔をインサート金属として用いて接合する場合よりも接合性ははるかに向上する。

(4) 銀のイオン蒸着面は銅母材表面の凹凸に大きく影響され、エメリー紙研摩のまま銅表面に蒸着すると研摩傷の谷に沿って蒸着面上にも谷が出来、これを拡散接合した場合の継手強さはバフ研摩後蒸着して接合した試片の継手強さに比べて減少する。

本研究の遂行にあたり、AES 使用の御便宜をいただいた防衛大学校の山下忠美教授をはじめとする方々、また実験に直接協力された当時東京工業大学学生津島正典氏に厚く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 大橋, 橋本: 拡散接合に関する研究 (第 3 報) 接合過程への表面あらさの影響, 本誌 45-6 (1976) 485-491
- 2) 大橋, 橋本: 拡散接合に関する研究 (第 1 報) グロー放電による表面処理, 本誌 45-1 (1976) 76-81
- 3) 大橋, 橋本: 拡散接合に関する研究 (第 5 報) イオンめっきによるインサート金属挿入法, 本誌 45-8 (1976) 649-656
- 4) 恩沢, 島山, 田村: 拡散接合性におよぼすインサート金属の効果, 本誌 45-8 (1976) 657-664